

EP 0462032

**MicroPatent® Family Lookup**

Stage 1 Patent Family - "Complex"				Priorities and Applications			
CC	Document Number	KD	Publication Date	CC	Application or Priority Number	KD	Application or Priority Date
<input type="checkbox"/>	AT 133188	T	19960215	AT 91420190		T	19910611
				FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	AU 7625691	A	19911219	AU 7625691		D	19910429
				FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	CA 2044199	A1	19911214	CA 2044199		A	19910610
				FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	CA 2044199	C	20001212	CA 2044199		A	19910610
				FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	DE 69116443	D1	19960229	DE 69116443		A	19910611
				FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	DE 69116443	T2	19960822	DE 69116443		T	19910611
				FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	DK 462032	T3	19960212	DK 91420190		T	19910611
				FR 9007609		A	19900613
<input checked="" type="checkbox"/>	EP 0462032	A1	19911218	EP 91420190		A	19910611
				FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	EP 0462032	B1	19960117	EP 91420190		A	19910611
				FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	ES 2082169	T3	19960316	ES 91420190		T	19910611
				FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	FR 2663340	A1	19911220	FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	FR 2663340	B1	19940408	FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	GR 3019368	T3	19960630	GR 96400768		T	19960320
				FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	JP 4226157	A	19920814	JP 16331091		A	19910610
				FR 9007609		A	19900613
<input type="checkbox"/>	JP 7037062	B	19950426	JP 16331091		A	19910610
				FR 9007609		A	19900613

<input type="checkbox"/> US 5531923 A 19960702	FR 9007609 A 19900613 US 23799794 A 19940504 US 71482991 A 19910613
--	---

16 Publications found.  
Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date; information on the right covers the corresponding application and priority data for each publication.  
Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)

[Add Selected Documents to Order](#)[Display the Extended Patent Family](#)

Copyright © 2004, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent, LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.



(11) Numéro de publication : **0 462 032 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **91420190.0**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C08K 13/02, C08K 9/06,  
C08L 83/07**

(22) Date de dépôt : **11.06.91**

(30) Priorité : **13.06.90 FR 9007609**

(43) Date de publication de la demande :  
**18.12.91 Bulletin 91/51**

(84) Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

(71) Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE**  
**25, quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

(72) Inventeur : **Le Blanc, Loic**  
**14, rue Salvador Allendé**  
**F-69600 Oullins (FR)**  
Inventeur : **Pagliari, René**  
**rue Neuve**  
**F-69970 Marennnes (FR)**

(74) Mandataire : **Fabre, Madeleine-France et al**  
**RHONE-POULENC CHIMIE Direction des**  
**Brevets Secteur Spécialités Chimiques 25,**  
**quai Paul-Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

(54) **Procédé de préparation d'empâtage en extrudeuse double-vis pour compositions RTV SiH/SiVl.**

(57) Procédé de préparation d'un empâtage utilisable notamment dans des compositions vulcanisables par réaction dite de polyaddition et permettant ainsi l'obtention d'élastomères silicones, caractérisé en ce que l'on injecte en continu et simultanément, dans une extrudeuse double-vis, au moins en quatre endroits différents :

- a) - une huile polydiorganosiloxane dont la viscosité à 25°C est inférieure à 500 000 mPa.s, avantageusement inférieure à 250 000 mPa.s, et comprenant au moins deux groupements =Si-CH=CH<sub>2</sub> par molécule,
- b) - de l'eau,
- c) - de la silice,
- d) - un polysilazane liquide dans les conditions normales de température et de pression.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un empâtage utilisable dans des compositions vulcanisables par réaction dite de polyaddition, c'est-à-dire par réaction de réticulation entre un polydiorganosiloxane comprenant dans sa molécule au moins deux groupements  $\text{=Si-CH=CH}_2$  (appelés groupements SIVi) et un polysiloxane comprenant dans sa molécule au moins deux groupements  $\text{=SiH}$ . Ces compositions, une fois vulcanisées (réticulées) forment des élastomères silicones. Ces compositions peuvent vulcaniser à la température ambiante ou à des températures plus élevées (inférieures généralement à 200 °C).

L'utilisation de telles compositions est connue et ces compositions sont généralement à deux emballages (bi-composantes), c'est-à-dire commercialisées en deux parties devant être mélangées au moment de l'emploi. Le catalyseur préféré utilisé pour la réticulation de ces compositions est le plus généralement un composé complexe du platine tel que par exemple celui préparé à partir de l'acide chloroplatinique et de divinyl 1,3 tétraméthyl 1133 disiloxane, selon le brevet USP 3 814 730. D'autres complexes du platine sont décrits dans les brevets USP 3 159 601, 3 159 662 et 3 220 972.

Dans de telles compositions à deux emballages, un des emballages comprend par exemple un empâtage (à base de polysiloxane à fonctions SIVi et de silice) auquel on a ajouté sous agitation au moins un polysiloxane à fonction  $\text{=SiH}$  ; on obtient ainsi la partie A. L'autre emballage (partie B) comprend par exemple en plus de l'empâtage défini ci-dessus, le catalyseur de la réaction de polyaddition.

De telles compositions peuvent aussi être présentées dans un seul emballage (elles sont dites dans ce cas monocomposantes) et elles comprennent alors de façon connue dans le même emballage les composants des parties A + B ci-avant et un inhibiteur du platine tel que ceux décrits par exemple dans les brevets USP 3 445 420 (alcools acétyléniques) ou 4 061 609 (hydroperoxydes) permettant aux compositions de ne vulcaniser qu'une fois sorties de l'emballage (à l'air) ou après avoir été chauffées légèrement.

Dans les procédés de l'art antérieur permettant l'obtention des compositions décrites ci-avant, on commence généralement par préparer, en pétrin malaxeur, un empâtage à partir du polysiloxane à groupement SIVi, de silice, d'eau et d'hexaméthylidisilazane et on doit malaxer le mélange pendant plusieurs heures (au moins trois heures).

Un avantage du procédé selon la présente invention est de raccourcir fortement le temps de préparation de cet empâtage, le temps de préparation du mélange avec le procédé selon la présente invention étant inférieur à 15 minutes, généralement entre 20 secondes et 10 minutes, de préférence entre 30 secondes et 5 minutes.

Un autre avantage du procédé selon la présente invention résulte du fait qu'il est possible de réduire la quantité d'hexaméthylidisilazane utilisé par rapport aux procédés en discontinu (par "batches") de l'art antérieur.

Un autre avantage du procédé selon notre présente invention provient du fait qu'il est possible d'obtenir des élastomères présentant une haute résistance à la déchirure,  $R_d$ , (supérieure à 25 KN/m) à partir d'un empâtage ayant une viscosité inférieure à 50 000 mPa.s, et du fait que cet empâtage se conserve très bien pendant 6 mois à la température ambiante, c'est-à-dire que sa viscosité ne dépasse pas 80 000 mPa.s. Avec les procédés de l'art antérieur (par batches), pour obtenir des élastomères ayant des  $R_d$  supérieures à 20 KN/m, il est nécessaire de préparer des empâtages ayant des viscosités bien supérieures à 50 000 mPa.s. Pendant leur conservation (6 mois à température ambiante), ces empâtages (obtenus par "batches") et les parties A correspondantes subissent une évolution les amenant à avoir de très hautes viscosités, par exemple de l'ordre de 100 000 mPa.s pour la partie A, et supérieure à 500 000 mPa.s pour l'empâtage.

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, un procédé de préparation d'un empâtage utilisable notamment dans des compositions vulcanisables par réaction dite de polyaddition et permettant ainsi l'obtention d'élastomères silicones, caractérisé en ce que l'on injecte en continu et simultanément, dans une extrudeuse double-vis, au moins en quatre endroits différents :

- a) - une huile polydiorganosiloxane dont la viscosité à 25°C est inférieure à 500 000 mPa.s, avantageusement inférieure à 250 000 mPa.s, et comprenant au moins deux groupements  $\text{=Si-CH=CH}_2$  par molécule,
- b) - de l'eau,
- c) - de la silice,
- d) - un polysilazane liquide dans les conditions normales de température et de pression.

L'extrudeuse double-vis utilisée dans le procédé de préparation d'empâtage selon la présente invention est un appareil comprenant deux vis disposées l'une à côté de l'autre et dont les axes longitudinaux sont parallèles, ces deux vis étant de préférence corotatives et mutuellement raclées, c'est-à-dire que ces deux vis tournent dans le même sens. A titre de variante les axes longitudinaux des vis peuvent être concourants et dans ce cas les vis sont obligatoirement contrarotatives. Ces extrudeuses double-vis sont bien connues et parmi celles-ci on peut citer, notamment, les extrudeuses : ZSK et CONTINUA de la Société WERNER et PFLEIDERER ainsi que leur dérivé KOMPIPLAST KP, l'appareil MPCV de la Société BAKER-PERKINS, les appareils de la Société LEITSTRITZ, l'appareil ZE ..... A de la Société BERTORFF, l'extrudeuse double-vis de la Société CLEXTAL. Ces extrudeuses sont la plupart du temps des appareils modulaires, tant au niveau des fourreaux

(parties de l'appareil entourant les vis) que des vis, c'est-à-dire que l'utilisateur procède lui-même à la conception de son extrudeuse à partir des éléments de vis et de fourreaux que les fabricants mettent à sa disposition par leur catalogue.

Pour la mise en oeuvre du procédé de préparation d'empâtage selon la présente invention, l'extrudeuse double-vis a un rapport L/D compris entre 20 et 45, de préférence entre 25 et 35, L représentant la longueur de chaque vis et D leur diamètre, exprimés dans la même unité. D'autre part, la vitesse circonférentielle des vis de l'extrudeuse est comprise entre 0,2 et 1,2 m/s (mètre par seconde), de préférence entre 0,6 et 1 m/s.

L'huile a) polydiorganosiloxane utilisée pour la mise en oeuvre du procédé de préparation d'empâtage selon la présente invention comprend au moins deux groupements  $\text{=Si-CH=CH}_2$  par molécule. Sa viscosité est généralement inférieure à 500 000 mPa.s, à 25°C, avantageusement inférieure à 250 000 mPa.s, de préférence comprise entre 100 et 50 000 mPa.s. Cette huile comprend essentiellement des motifs  $\text{R}_2\text{SiO}$ , les symboles R, identiques ou différents, représentant notamment des groupements cycloalcoyles en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  éventuellement halogénés, des groupements aryles en  $\text{C}_5$  à  $\text{C}_6$  éventuellement substitués ou halogénés.

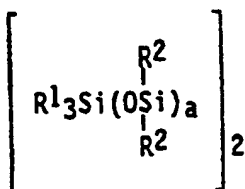
A titre de groupements :

- alcoyles, on peut citer notamment les groupements méthyle, éthyle, propyle, butyle,
- alcoyles halogénés, on peut citer le 3-3-3 trifluoropropyle,
- cycloalcoyles, on peut citer le cyclohexyle,
- aryle, on peut citer le groupement phényle.

De préférence au moins 85 % des groupements R représentent des groupements méthyles.

La silice utilisée dans le procédé selon la présente invention est une silice de renforcement dont la surface spécifique est supérieure à 40  $\text{m}^2/\text{g}$ , généralement comprise entre 50 et 400  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ces silices peuvent être des silices de précipitation, mais on utilise plus avantageusement des silices de combustion.

Le polysilazane utilisé dans le procédé selon la présente invention est un produit liquide dans les conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire à une température de 23 °C et une pression de 760 mm de mercure. Ce polysilazane a pour formule générale :



dans laquelle  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$ , identiques ou différents représentent un groupement hydrocarboné monovalent en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  et a est un nombre entier compris entre 0 et 50 (bornes comprises). Avantageusement ce polysilazane est un disilazane dans lequel  $a = 0$  et choisi par exemple parmi le divinyltétraméthylidisilazane ou de préférence l'hexaméthylidisilazane, appelé HMDZ dans la suite de la description.

Pour la mise en oeuvre du procédé de préparation d'un empâtage selon la présente invention, on injecte en continu et simultanément dans l'extrudeuse double-vis :

- l'huile a) polydiorganosiloxane,
- l'eau b),
- la silice c) et
- le polysilazane,

au moins en quatre endroits différents le long de l'extrudeuse, l'huile a) étant introduite dans l'extrudeuse à l'endroit d'introduction le plus éloigné de l'endroit où l'empâtage obtenu sort de l'extrudeuse, ce qui revient à dire que l'huile a) est injectée dans l'extrudeuse à l'endroit le plus en amont, tandis que le polysilazane est introduit dans l'extrudeuse à l'endroit d'introduction le plus en aval par rapport au point d'introduction de l'huile a), de l'eau b) et de la silice c).

De façon inattendue, la demanderesse a constaté que pour l'obtention d'empâtage ayant une viscosité inférieure à 50 000 mPa.s, se conservant bien dans le temps et permettant de préparer des compositions conduisant à des élastomères ayant de bonnes propriétés mécaniques, notamment une résistance à la déchirure supérieure à 25 KN/m, il est nécessaire d'introduire le polysilazane dans l'extrudeuse en deux endroits différents situés le long de l'extrudeuse. Au premier endroit, c'est-à-dire à l'endroit appelé HMDZ1, le plus en amont le long de l'extrudeuse et situé après les endroits où ont été introduits l'huile a), l'eau b) et la silice c), il est injecté en continu 35 à 70 % en poids de la quantité totale de polysilazane mise en oeuvre dans le procédé selon la présente invention, le restant de la quantité de polysilazane étant introduit dans l'extrudeuse en un point HMDZ2, en aval du point HMDZ1.

D'autre part, la demanderesse a constaté qu'il était préférable dans le procédé selon la présente invention, que les vis ne comprennent pas d'éléments de "malaxage" entre les points d'introduction de la silice et d'introduction HMDZ1 du polysilazane. On veut dire par cela que les vis, entre les points d'introduction de la silice et HMDZ1 ne comprennent pas d'éléments constituant une discontinuité géométrique de nature à modifier le

taux de remplissage ou à générer un gradient de pression axial important.

Dans le procédé selon la présente invention, pour en poids 100 parties de l'huile a), on introduit dans l'extrudeuse double-vis :

- 0,5 à 8 parties d'eau b),
- 20 à 80 parties de silice c),
- 3 à 20 parties de polysilazane d).

L'eau peut être injectée dans l'extrudeuse double-vis en un endroit d'injection indépendant, ou éventuellement elle peut être injectée au même endroit que l'huile a) après que l'huile a) et l'eau b) aient été préalablement mélangées ou non.

L'eau peut éventuellement être comprise dans la silice.

L'empâtage obtenu avec le procédé selon la présente invention est dévolatilisé pour en chasser l'eau et les éléments volatils.

Cette dévolatilisation peut être effectuée juste avant que l'empâtage sorte de l'extrudeuse double-vis ou après sa sortie de l'extrudeuse, par exemple par passage dans une autre extrudeuse ou en pétrin-malaxeur.

Cette dévolatilisation est faite à une température généralement comprise entre 50 et 200 °C. Lorsqu'elle est réalisée dans l'extrudeuse on opère par exemple sous une pression absolue de 1 à 200 mm de mercure, tandis qu'en pétrin-malaxeur on opère, par exemple, à la pression atmosphérique sous courant d'azote.

Pour préparer une composition polyorganosiloxane, conduisant à des élastomères silicones, on ajoute à l'empâtage préalablement dévolatilisé, obtenu avec le procédé selon la présente invention :

- un organopolysiloxane comprenant au moins deux, de préférence trois, groupements SiH par molécule,
- une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur d'un métal du groupe du platine,
- éventuellement une huile diorganopolysiloxane bloquée à chaque extrémité par des groupes diorgano-vinylsiloxo, comme par exemple des groupements diméthylvinylsiloxo,
- éventuellement une charge, comme par exemple du quartz broyé.

Des trois exemples ci-après, l'exemple 2 montre que le procédé selon l'invention de préparation d'empâtage permet l'obtention de l'empâtage ayant la plus faible augmentation de viscosité après vieillissement et conduisant à l'obtention d'élastomères ayant les meilleures résistances à la déchirure.

#### EXEMPLE 1

Le procédé de préparation est mis en oeuvre dans une extrudeuse double-vis fabriquée par la Société LEISTRITZ. Les vis ont un diamètre de 34 mm et le rapport L/D est égal à 35, L représentant la longueur utile de chaque vis, c'est-à-dire la longueur au contact de laquelle circule au moins l'huile a) mieux décrite ci-après. Les vis tournent à 400 tours par minute et le débit de l'extrudeuse est choisi à 9,4 kg par heure.

Les produits utilisés pour l'obtention de l'empâtage sont introduits en continu et simultanément dans l'extrudeuse dans les proportions suivantes, en poids :

- a) - 100 parties d'une huile ayant une succession de groupements diméthylsiloxo dans sa chaîne bloquée à chaque extrémité par un groupement diméthylvinylsiloxo, de viscosité 600 mPa.s, le pourcentage en poids de groupement vinyle étant de 0,4 %,
- b) - 4 parties d'eau,
- c) - 43 parties de silice A300, silice de combustion, commercialisée par la Société DEGUSSA ayant une surface spécifique de 300 m<sup>2</sup>/g,
- d) - 8,6 parties d'hexaméthylsilazane.

L'huile a) et l'eau b) sont injectées séparément mais au même endroit dans l'extrudeuse, à l'endroit le plus en amont sur l'extrudeuse, la silice c) est introduite en aval par rapport à l'endroit d'introduction de l'huile a) et l'hexaméthylsilazane est introduit en aval sur l'extrudeuse, par rapport à l'endroit où est introduite la silice, en un seul endroit appelé HMDZ1. Les vis n'ont aucun élément de malaxage entre le point d'introduction de la silice et l'endroit d'introduction HMDZ1 de l'hexaméthylsilazane. Il doit être bien entendu que l'endroit par où sort l'empâtage de l'extrudeuse correspond à la partie aval de l'extrudeuse.

Le temps de séjour moyen dans l'extrudeuse de la masse est de 1 minute et 40 secondes.

L'empâtage obtenu est dévolatilisé 3 heures dans un pétrin malaxeur à 150 °C, sous une pression absolue de 100 mbar.

On ajoute à 100 parties de l'empâtage dévolatilisé, en poids :

- 8,5 parties d'un mélange de deux huiles polydiméthylsiloxane, l'une de viscosité 50 mPa.s (représentant

65 % du mélange) et l'autre 300 mPa.s, et contenant respectivement 2 atomes-gramme/kg et 1,7 atome-gramme/kg d'hydrogène engagé dans des groupements SiH.

Ainsi est obtenue la partie A.

On prépare d'autre part la partie B, en ajoutant à 100 parties du même empâtage, en poids :

- 5 - du platine catalytique sous forme de complexe organométallique du type LAMOREAUX (selon USP 3 220 972) à raison de 80 mg de Pt par kg de partie B,
- une huile complexante du platine et ayant une fonction de ralentisseur, comme le divinyltétraméthylsiloxane.

10 Le mélange de ces deux parties, à raison de 10 parties de B pour 90 parties de A, réticule à la température ambiante. Après 24 heures de réticulation on mesure la dureté SHORE A (DSA) selon la norme ASTM D 2240 et la résistance à la déchirure (Rd) selon la norme ASTM D 624 des élastomères obtenus.

Ces résultats et les viscosités de l'empâtage à la sortie de l'extrudeuse et après vieillissement sont consignés dans le tableau ci-après.

#### 15 - EXEMPLE 2 :

Cet exemple est réalisé dans les mêmes conditions et avec les mêmes quantités de produits que celles de l'exemple 1, mais l'hexaméthylidisilazane est introduit dans l'extrudeuse double-vis en deux endroits distincts le long de l'extrudeuse, l'endroit d'introduction le plus en amont étant appelé HMDZ1 et l'endroit d'introduction en aval par rapport à HMDZ1 est appelé HMDZ2. Dans cet exemple 45,3 % de la quantité totale d'hexaméthylidisilazane utilisée est introduite dans l'extrudeuse double-vis au point HMDZ1.

20 Les vis n'ont aucun élément de malaxage entre le point d'introduction de la silice et le point d'introduction HMDZ1 de l'hexaméthylidisilazane.

25 Les propriétés mécaniques des élastomères obtenus à partir de la composition préparée comme à l'exemple 1 (mais avec l'empâtage de l'exemple 2 présent) se trouvent dans le tableau ci-après.

#### - EXEMPLE 3 :

30 Cet exemple est réalisé dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 2, à la seule différence que les vis comprennent des éléments de malaxage entre le point d'introduction de la silice et le point d'introduction d'HMDZ1 de l'hexaméthylidisilazane.

Les propriétés mécaniques des élastomères obtenus à partir de la composition préparée comme à l'exemple 2, (mais avec l'empâtage de l'exemple 3 présent) se trouvent dans le tableau ci-après.

35

40

45

50

55

TABLEAU

5

10

15

20

25

30

35

40

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Hexaméthylidisilazane introduit en HMDZ1 (parties en poids)	8,6	3,9	3,9
Hexaméthylidisilazane introduit en HMDZ2 (parties en poids)	0	4,7	4,7
Viscosité initiale "empâtage" (mPa.s)	148 000	49 000	62 200
Viscosité "empâtage" après vieillissement 140 h/100 °C (mPa.s)	198 000	82 000	85 000
DSA	26	26	26
Rd (kN/m)	30,3	27,6	21,4

#### Revendications

45

1. - Procédé de préparation d'un empâtage utilisable notamment dans des compositions vulcanisables par réaction dite de polyaddition et permettant ainsi l'obtention d'élastomères silicones, caractérisé en ce que l'on injecte en continu et simultanément, dans une extrudeuse double-vis, au moins en quatre endroits différents :

50

- a) - une huile polydiorganosiloxane dont la viscosité à 25°C est inférieure à 500 000 mPa.s, avantageusement inférieure à 250 000 mPa.s, et comprenant au moins deux groupements  $\text{=Si-CH=CH}_2$  par molécule,
- b) - de l'eau,
- c) - de la silice,

d) - un polysilazane liquide dans les conditions normales de température et de pression.

2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polysilazane d) est un disilazane.

55

3. - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le disilazane est choisi notamment parmi le divinyltétraméthylidisilazane et l'hexaméthylidisilazane.

4. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'huile polydiorganosiloxane a) est introduite dans l'extrudeuse au premier endroit, c'est-à-dire à l'endroit d'introduction



le plus éloigné de l'endroit où l'empâtage obtenu sort de l'extrudeuse, tandis que le polysilazane est introduit dans l'extrudeuse après que les constituants a), b) et c) aient déjà été introduits dans l'extrudeuse, c'est-à-dire à l'endroit d'injection le plus éloigné de l'endroit où est injectée l'huile a) dans l'extrudeuse.

5 5. - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le polysilazane est introduit dans l'extrudeuse en deux endroits distincts.

6. - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polysilazane est introduit en deux endroits distincts, appelés HMDZ1 et HMDZ2, 35 à 70 % en poids de la quantité de polysilazane étant introduite en HMDZ1, c'est-à-dire à l'endroit d'introduction du polysilazane le plus proche de l'endroit où est introduite l'huile a).

10 7. - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les vis de l'extrudeuse ne comportent pas d'éléments de malaxage entre l'endroit où est introduite la silice et l'endroit HMDZ1 où est introduit 35 à 70 % de la quantité, en poids, de polysilazane.

8. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le temps de séjour moyen de l'huile et de la silice dans l'extrudeuse est compris entre 20 secondes et 10 minutes, de préférence entre 30 secondes et 5 minutes.

15 9. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour, en poids, 100 parties de l'huile a), on injecte dans l'extrudeuse :

- 0,5 à 8 parties d'eau b),
- 20 à 80 parties de silice c),
- 20 - 3 à 20 parties de polysilazane d).

10. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'huile a) a une viscosité comprise entre 100 et 50 000 mPa.s.

11. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la silice injectée dans l'extrudeuse est une silice de combustion de surface spécifique supérieure à 40 m<sup>2</sup>/g.

25 12. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport L/D est compris entre 20 et 45, de préférence entre 25 et 35, L représentant la longueur de chaque vis de l'extrudeuse et D leur diamètre, exprimés dans la même unité.

13. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la vitesse circonférentielle des vis de l'extrudeuse est comprise entre 0,2 et 1,2 m/s, de préférence entre 0,6 et 1 m/s.

30 14. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empâtage obtenu est dévolatilisé.

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 42 0190

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 305 032 (DOW CORNING) * Page 3, lignes 19-20, 42-45; revendications 1, 2, 7 * ----	1-3, 10, 14	C 08 K 13/02 C 08 K 9/06 C 08 L 83/07
Y	EP-A-0 172 678 (TORAY) * Revendications * ----	1-14	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 13, no. 362 (C-625)[3710], 14 août 1989; & JP-A-1 121 329 (TEIJIN LTD) 15-05-1989 * Document entier * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>03-09-1991</b>	Examinateur <b>LENTZ J.C.</b>
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 01.82 (P0403)